

レーザーアブレーションによる微粒子および薄膜の生成とナノ構造制御

Structural Control of Nanoparticles and Thin films by Laser Ablation

物質科学専攻・大曾根 早帆（学籍番号 1323132001）

主任指導教員・瀬戸 章文

Abstract

Three different types of nanostructured materials, i.e., quantum dots, wires and films, have been fabricated by the advanced laser ablation process. As a zero-dimensional (quantum dots: QD) nanostructured materials, Si-QD/ZnO and Si-QD/Ag hybrid nanoparticles were synthesized by co-ablation of multiple targets. In order to adjust the timing of mixing of laser-vaporized two components, target structures (depth and shape) were optimized. Then, two-dimensional nanomaterials (Si nanowires) were synthesized by laser ablation of Si/Fe composite target under high temperature conditions. As a result of anisotropic growth, chain-like Si nanoparticles were fabricated and collected on the filter. These nanowires (and Ag nanowires) were transferred to the surface of polymer film by the simple stamping process. Generated two-dimensional films possessed high electrical conductivity with keeping optical transparency. As a two-dimensional nanomaterial, graphene (thin graphite layer) was also synthesized directly on the quartz glass by the advanced laser ablation process. In this process, carbon target was irradiated by the laser transmitted through a glass substrate to excite the carbon clusters deposited on the surface of the substrate. After continuous laser irradiation, the resulting film on the irradiated spot was found to be optically transparent but to exhibit electrical conductivity. From the detailed analyses, it was found that chemical reaction between laser-excited carbon and quartz glass is a key process to fabricate two-dimensional carbon network on the surface.

1. 緒言

近年のナノテクノロジーの進歩とともに、種々のナノ構造を有する材料系が研究開発されている。これらナノ構造を有する材料（ナノ材料）は、0次元の量子ドット（点）、1次元の量子ワイヤ（線）および2次元の薄膜（面）に分類され、それぞれの次元での電子の閉じ込め効果、すなわち量子効果に起因して、種々の新規物性が発現することから次世代の新規機能性材料として期待されているが、これらの物質はいずれも共通してナノ構造の制御が機能発現に寄与している。以上のようなナノ材料の合成プロセスとして、レーザーアブレーション法に着目したが、一般的なレーザーアブレーションでは、高温蒸気の急冷により核生成を経てナノ粒子を生成するため、ナノ構造の形成過程を制御することは困難である。そこで、本研究では Figure 2 に示すように、固体ターゲットの形状や構造、あるいは雰囲気ガスを制御することで、次元の異なるナノ材料の合成を試みた。具体的な研究対象としては、コアシェル構造のシリコン量子ドット（0次元）、シリコンナノワイヤ（1次元）、グラフェン（2次元）とした。

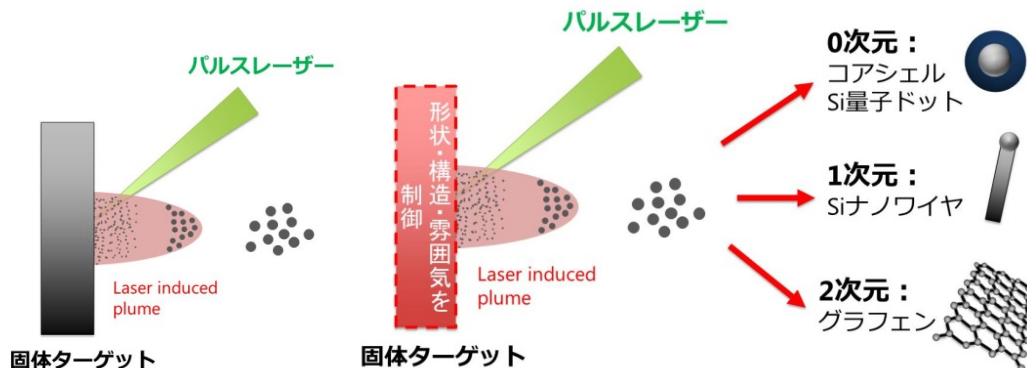


Figure 1

Schematic of laser ablation

Figure 2

Schematic of laser ablation and its applications

2. 表面を複合化した Si 量子ドットの生成

半導体ナノ粒子として知られるシリコン (Si) ナノ粒子が 10 nm 以下になると、バルクには見られない可視光の発光特性が発現し、半導体バンドギャップを粒子サイズにより制御できるようになる。このシリコンナノ粒子に透明導電膜のコーティングができれば、透明性と電気導電性、更にはコアであるシリコンナノ粒子の量子サイズ効果を維持しながら、孤立性が確保できるため、光機能性材料への応用が期待できる。本研究ではレーザーアブレーション法を応用し、二成分複合ターゲットへのレーザー同時照射により、Si ナノ粒子表面に透明導電膜がコーティングされたコアシェルナノ粒子 (0 次元ナノ材料) を合成するプロセスの開発に取り組んだ。

2-1. 実験

Si/Zn あるいは Si/Ag 複合ターゲット (ニラコ社製) を真空チャンバーに設置し、ターゲット中心にパルスレーザーを照射することで粒子発生させた。粒子発生タイミングはターゲットの孔深さで調整し、Si/Ag 系のとき 2 mm、Si/Zn 系のとき 3 mm とした。また、レーザーフルエンス条件は、Si/Ag 系のとき 1.2 J cm^{-2} (Continuum 社製、波長 532 nm、周波数 20 Hz、パルス幅 約 5 ns、スポット径 $\phi 2.5 \text{ mm}$)、Si/Zn 系のとき 1.25 J cm^{-2} (Continuum 社製、波長 532 nm、周波数 50 Hz、パルス幅 約 7 ns、スポット径 長軸 2.5 mm x 短軸 1.2 mm) である。ヘリウムガス流量は 0.3 L min^{-1} 、雰囲気圧力を Si/Ag 系の場合は 3.5 Torr に、Si/Zn 系のときは 2.6 Torr になるように制御した。透過型電子顕微鏡 TEM (TEM: Transmission Electron Microscope) を用いて得られた粒子の形状を観察すると共に、その画像から粒度分布を求め、TEM に付随するエネルギー分散型 X 線 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 分析装置により生成粒子の局所的な組成を分析した。

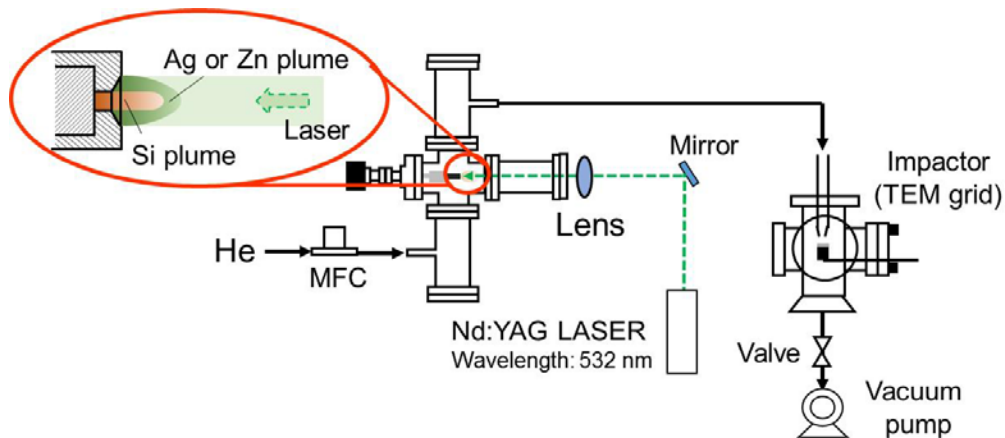


Figure 3 Schematic of experimental set-up

2-2. 結果と考察

得られた粒子を TEM 観察すると、Figure 4 に示すとおり、Si/Ag 系ではダンベル状の粒子が、Si/Zn 系ではコアシェル粒子が確認できた。この TEM 像から粒度分布を求めると、Si/Ag 系では平均径約 10 nm の Si 粒子と平均径 6 nm の Ag 粒子が結合しており、Si/Zn 系では平均径約 5 nm の Si コア粒子に厚さ約 3 nm の Zn シェルが被覆した構造であることがわかった。つまり、Si/Zn 系では量子効果の発現が期待できる 10 nm 以下の Si 粒子をコアとしたコアシェル粒子が得られ、Si/Ag 系では当初狙った通りのコアシェル粒子は確認できなかったが、機能に異方性を持たせることでコアシェル粒子とは異なる機能の発現が期待できる。

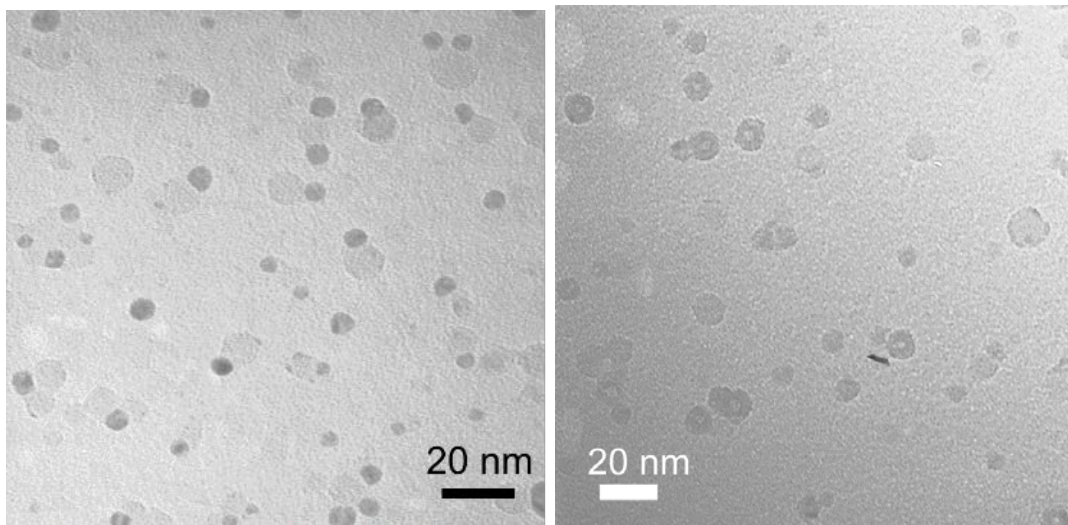


Figure 4 TEM images of Si/Ag (left) and Si/Zn (right) composite nanoparticles.

Figure 3 Schematic of experimental set-up

このような構造の違いが生じた要因について、「粒子発生のタイミング」と「界面の安定性」に着目した。粒子発生タイミングを確認するために、抗力（ドラッグ）モデルを用いてプルームの距離と時間の関係性を求めた。Si/Ag 系では、時間の経過と共に Ag と Si のプルームはそれぞれ大きくなるが、最終的なプルームの到達位置はほぼ同じであり、Si と Ag の粒子の生成は互いに近傍で行われたため、二成分が相分離したナノダンベル粒子が主に生成したと考えられる。一方、Si/Zn 系では、両者のプルーム高さの差は時間が経つほど大きくなり、Si ナノ粒子が先に生成してから Zn の蒸気と混合されたことで、Si をコアとして Zn で被覆されたコアシェル粒子が生成したと考えられる。また、粒子がコアシェルの形態をとっているときの系の生成エネルギーと、コアとシェルの物質がそれぞれ分離したナノ粒子であるときのエネルギーの差分から、界面の安定性を考察した。その結果、Ag よりも Zn の方が少ない体積の蒸気が凝縮したとしてもシェルになりやすいことが分かり、コアシェル粒子を生成するには、粒子生成のタイミングを制御すると共に、界面の安定性についても考慮する必要があるといえる。

3. Si ナノワイヤの生成と転写

ナノワイヤは直径がナノメートルオーダーの1次元材料であり、高いアスペクト比を有することから球形ナノ粒子とは異なる電氣的・機械的特徴を有する。1次元ナノ材料を用いることで導電パスを形成し、0次元材料の電極粒界における抵抗の軽減が期待できるため、太陽電池や半導体への応用が検討されている。本研究では、レーザーアブレーション法を応用し、二成分複合ターゲットへのレーザー照射と加熱による異法性成長の促進を組み合わせ、Si ナノワイヤの合成を試みた。また、気相中でエアロゾルとしてナノワイヤを得られることを利用し、エアフィルタに捕集した1次元ナノ材料を基板に転写することで、2次元ナノ材料である薄膜を形成することを試みた。

3-1. 実験 (Si ナノワイヤの生成)

Figure 4 に示すとおり、800 度あるいは 1000 度に加熱した石英ガラス管 (ϕ 25 mm x 700 mm; 加熱部 395 mm) 内に、二成分混合蒸気を発生させることができる Si と Fe の質量パーセント濃度比 90:10 のコンポジットターゲット (Toshima 社製) を設置し、Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics 社製、 $\lambda = 355$ nm, 10 Hz, パルス幅約 5 ns) を照射した。なお、レーザーパワーは 0.8 および 1.0 W の 2 条件で変化させた。Ar ガスはキャリアガスとして圧力 300 Torr、流量 0.1 L min^{-1} で導入した。メンブレンフィルタに捕集された生成物は Scanning Electron Microscopy (SEM) を用いて形状観察を行った。

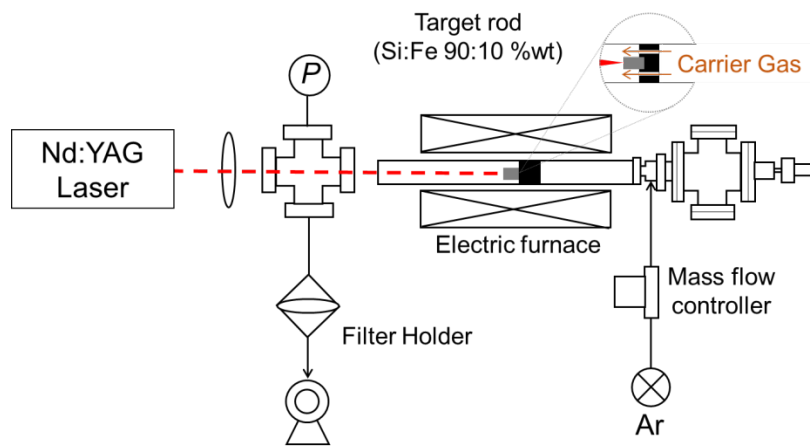


Figure 4 Schematic diagram of the laser ablation method

3-2. 結果と考察 (Si ナノワイヤの生成)

実験パラメータとして、電気炉温度、レーザーパワー、Ar ガス流量、圧力を変化させた場合の SEM 像を Figure 5 にまとめる。電気炉温度は 1000°C 以上で繊維状に成長した。レーザーパワーは 1.0 W 以上になると、異方性成長に必要な Si 蒸気が十分量生成し、直径 40-50 nm 程度の繊維状粒子が生成した。流量は小さい方が繊維状粒子に付着した Si ナノ粒子の凝集体が少なかった。圧力は、低いほど平均自由行程が長く、Si 蒸気として長い時間存在することができることからナノワイヤの成長には適していると考えられる。いずれにしても、成長メカニズムにおいて重要なことは、金属触媒が固

体から合金液滴に変化し、Si 蒸気が合金液滴内で拡散することである。その後、合金液滴は過飽和状態に達し、更に Si 蒸気が連続的に合金液滴内に拡散していくことで Si ナノワイヤが生成する。本研究の範囲内では、生成した Si ナノワイヤは粒子が多く混在しナノワイヤとしての特性は期待できないが、今後各種パラメータの最適化を行うことで純度の高い一様な Si ナノワイヤの合成が期待できる。

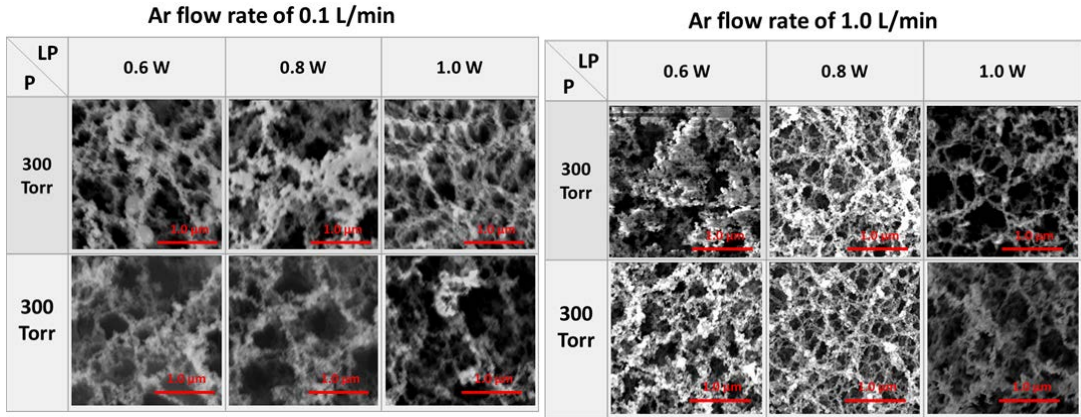


Figure 5 SEM image of all the experimental conditions

3-3. 実験（Ag ナノワイヤの転写）

Figure 6 に示すとおり、市販の Ag ナノワイヤ（SLV-NW-35, Blue Nano）を 0.6wt% の濃度で懸濁させ、アトマイザーに圧縮空気を 0.07 MPa の圧力で供給して懸濁液を噴霧した。得られた液滴をキャリアガスである空気で搬送し、ディフュージョンドライヤ内で溶媒を蒸発させ Ag ナノワイヤをエアロゾル状態で得た。発生させた粒子は、繊維層フィルタ（PTFE のナノファイバメンブレンフィルタ（平均繊維径 170 nm, 充填率 0.32: Advantec 社製））を用いてろ過し、30 分間捕集を行った。プレス機（井元製作所社製）を用いてフィルタ表面に捕集されたナノ粒子を、ポリプロピレンフィルム（三井化学東セロ社製）に転写した。なお、プレス圧力 3 MPa、プレス時間 30 秒とした。転写率の他、SEM を用いた積層膜表面の観察、抵抗率計（三菱化学アナリテック社製）を用いた電気伝導性の評価、光学分光計（Ocean Optics 社製）を用いた光透過率の測定を行った。

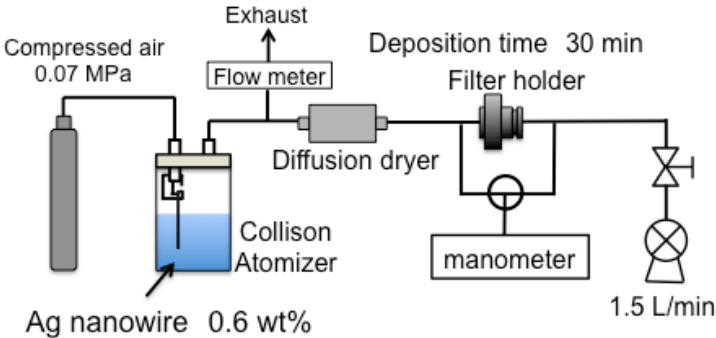


Figure 6 Experimental set up for deposition on air filter of Ag nanowire particle.

3-4. 結果と考察 (Ag ナノワイヤの転写)

フィルタへの Ag ナノワイヤ粒子堆積量は 0.09 mg であり、これを PP フィルム上に転写すると、その転写量は 0.06 mg、転写率は 67%と比較的高い転写率が得られた。Figure 7 (a)において、背景の文字が透けて見える粒子堆積部の 500 nm における光透過率は、82.2%と高い光透過性を有していた。また、表面電気抵抗率は $2.7 \times 10^3 \Omega/\square$ であり、ナノワイヤが重なり合うことで(Figure 7 (b))、電氣的ネットワークを形成し導電性が得られたと考えられる。したがって、1次元材料であるナノワイヤを用いることで、電気導電性を有した二次元材料(薄膜)を転写法を用いて得られることがわかった。今後の検討により、シリコンナノワイヤを気相中で合成できれば、転写技術を利用し、基板上に薄膜を得ることできると考えられる。

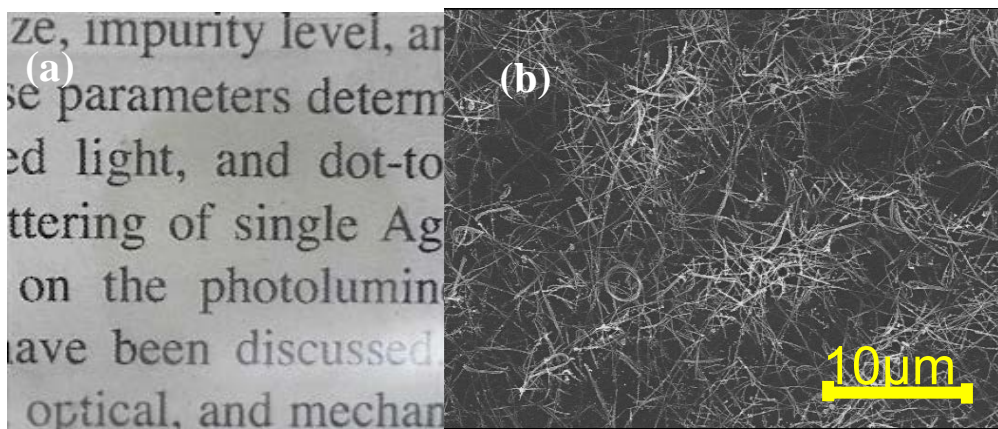


Figure 7 (a) PP film after transferring of Ag nanowire deposition film and (b) SEM image of the film.

4. グラフェン薄膜の生成

2次元材料であるグラフェンは、電子が平面に閉じ込められているため、半導体やグラファイトなどと異なるバンド構造を有し、高い透明性(原子1個分の厚み)がありながら電気導電性も優れているため、次世代の透明導電膜として注目されている。本研究では、レーザーアブレーション法により、2次元ナノ材料であるグラフェン薄膜を基板上の微小領域に合成することを目的とした。

4-1. 実験

Figure 8 に示すように、一般的なレーザーアブレーション法の場合、基板上にアモルファスカーボンの堆積膜ができるが、本研究では、レーザーをガラス基板の背面から照射することで、基板に堆積したアモルファスカーボンに連続的にレーザーを照射し、結晶化を促進できる。実験経路を Figure 9 に示す。267 Pa のヘリウムで満たされたステンレス製真空チャンバの中央に、グラファイトターゲット(ニラコ社製)と石英ガラス基板(フルウチ化学社製)を互いに平行に向かい合うように設置し、Nd:YAG レーザー(Continuum 社製、 $\lambda = 532 \text{ nm}$, 50 Hz, パルス幅約 7-9 ns)を照射した。なお、フルーエンスは 1 J cm^{-2} とし、レーザー照射時間は 1 分(3,000 ショット)から 20 分(60,000 ショット)まで変えられる。

ット) まで変化させた。シート抵抗は四探針法 (Mitsubishi Chemical Analytech 社製) で、光透過性は分光光度計 (Ocean Optics 社製) で測定した。堆積したカーボンの構造分析には、XPS (Shimadzu 社製) と micro-Raman spectroscopy (Tokyo Instruments 社製) を使用した。

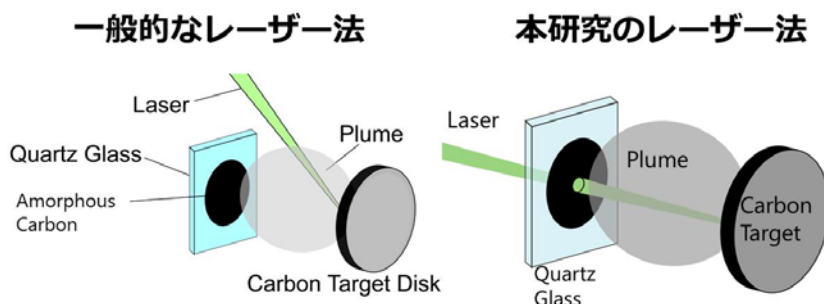


Figure 8 Comparison of schematic between traditional laser ablation method and modified laser ablation method in our study.

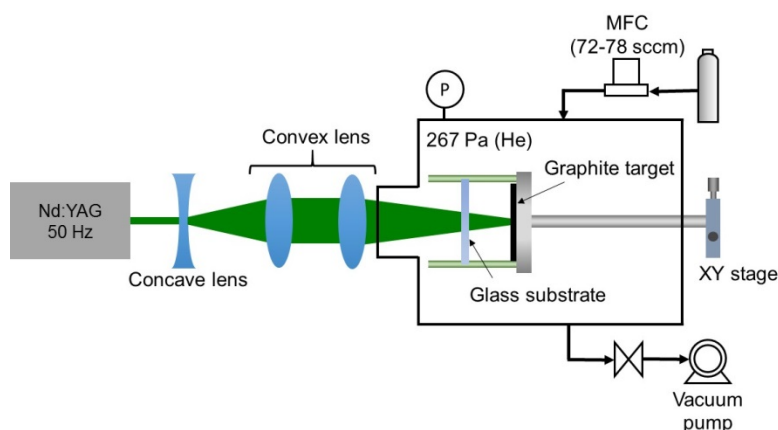


Figure 9 Experimental setup for surface modification of the quartz glass substrate.

4-2. 結果と考察

レーザー照射した透明な部分では、80 %以上の高い透明度を有し、さらに、シート抵抗はグラフェンよりも高いものの $10^3 \sim 10^4 \Omega/\square$ の導電性が確認できた。このレーザー照射部に対してラマンスペクトルを計測した結果を Figure 10 (left) に示す。1 分間のレーザー照射ではアモルファスカーボンの堆積による非常にブロードなピークが見られたが、5 分以上レーザー照射したサンプルにおいては、グラファイト構造に起因する G バンドが現れ、シート抵抗の測定から導電性が確認できたことから、グラファイトネットワークが形成していると考えられる。一方で、完全なグラフェンのラマンでは確認できない D バンドがあることから、欠陥が多く含まれることがわかる。

また、グラファイト薄膜生成における SiO_2 の寄与について確認するため、XPS を用いた表面化学分析を行った。Figure 10 (right) にレーザー照射時間が 1 分、5 分、15 分の

場合の C1s パターンを示す。照射時間が 1 分の場合、C=O、C-O および C-C 結合に起因する三つのピークが 288 eV, 286 eV, 285 eV にそれぞれ検出され、カーボンの存在を示している。一方、照射時間が 15 分になると、C-Si のピーク強度は下がり、最外層にはほとんど C-Si が存在していないことがわかった。以上の実験結果から、グラファイト薄膜の生成には、ガラス基板が関与する生成と、アモルファスカーボンから直接生成する、主に二つのメカニズムが関係していると考えられる。

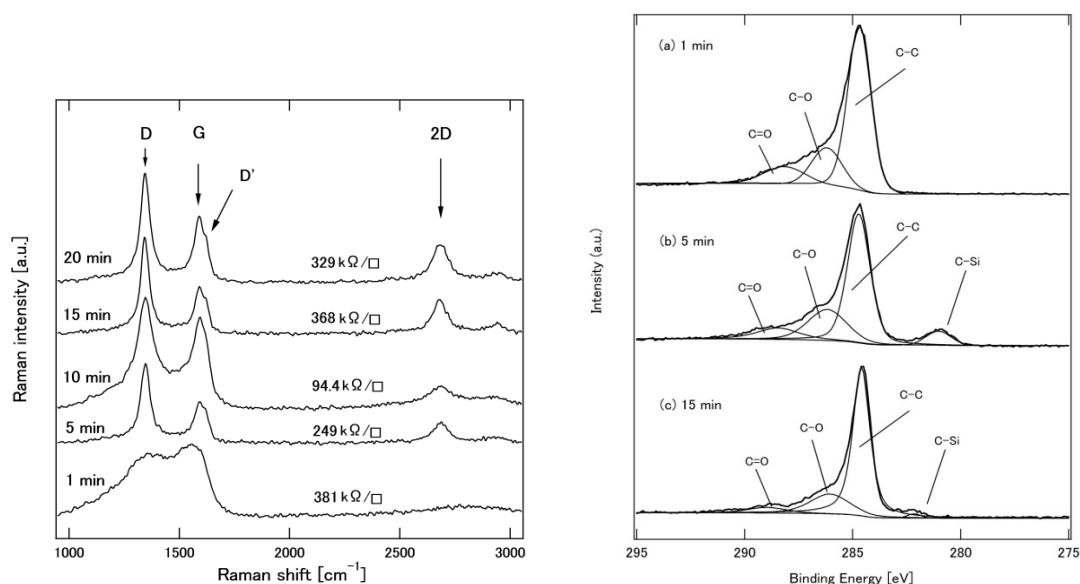


Figure 1 Raman spectra of the laser-irradiated area (left) and XPS C1s region of the laser-irradiated area (right) at different duration time.

film.

5. 総論

0次元のSi量子ドット、1次元のSiナノワイヤ、2次元のグラフェンといった次元の異なるナノ材料を合成するためには、レーザーアブレーション法を単に適用するだけでなく、固体ターゲットの形状や構造、あるいは雰囲気ガスを制御することが非常に重要であり、レーザーと物質の相互作用における「場」の制御が、生成するナノ材料の次元や特性に大きな影響を与えているといえる。つまり、本研究を通じて、物質の再構築によるナノ材料の生成プロセスについて、核生成の観点から、ある程度、統一的な考え方の指針が得られた。また、本研究で得られた知見は、レーザーアブレーション法を用いた、ナノ材料の次元の「作り分け」の可能性を示唆し、これらの各次元のナノ材料は、次世代のエネルギー変換材料やセンサー、電子デバイスなどへの様々な応用が見込まれる。しかしながら、本研究の範囲内では、導電性が十分でない、副生成物が混入しているなど最適な合成条件とはいえないため、まずは各材料それぞれで最適な合成条件を見つける必要があり、それが今後の課題である。

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

レーザーアブレーションによる微粒子および薄膜の生成とナノ構造制御

2. 論文提出者 (1) 所 属 物質科学 専攻

(2) 氏 名 おおそね さほ
大曾根 早帆

3. 審査結果の要旨（600～650 字）

平成 28 年 7 月 12 日に予備審査会、平成 28 年 8 月 1 日に口頭発表と質疑応答を行い、その後に開催した学位論文審査会において以下のように決定した。本論文は、レーザーアブレーションによるナノメートルオーダーの微粒子および薄膜の生成とその構造制御を目的として、それらの生成過程ならびに得られるナノ材料の特性を検討したものである。本論文の主要な研究成果は以下のとおりである。1) シリコンと金属を複合化した固体ターゲットの同時レーザー照射によって、シリコン量子ドットを核としたハイブリッド粒子を生成し、その形態に与える核生成過程の影響を明らかにした。2) この粒子合成を高温場で行うことで、金属の触媒作用を利用し、シリコンナノワイヤの生成に適用した。3) 石英ガラス基板上に沈着した炭素へのレーザー多回照射によって、石英ガラス表面にグラフェン状の透明導電薄膜が直接形成されることを確認した。この薄膜をラマン散乱、X線光電子分光などによって解析し、石英ガラス表面での炭素のレーザー誘起相転移およびシリコンカーバイドの形成がグラフェン状薄膜の生成に重要な影響を与えていることを明らかにした。以上の通り、本論文は、レーザーと物質との相互作用によるナノ材料の形成過程において、これらの形態やナノ構造を制御する新たな手法を提供するものであり、その学術的、工学的価値は極めて高いと考えられ、博士（工学）の学位に相当すると判断する。

4. 審査結果 (1) 判 定 (いずれかに○印) 合 格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博 士 (工 学)